

(TRANSLATION)

Our Ref.: OP-C4321

Prior Art Reference:

Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 50-160262

Laid-Open Date: December 25, 1975

Patent Application No. Sho. 49-68925

Filing Date: June 17, 1974

Title: METHOD FOR PRODUCING CYCLOBRANOL OR
CYCLOBRANOL FERULATE ESTER

Inventor: Sadahiko ASANO
Itabashi-ku, Tokyo, Japan

Applicant: RIKEN VITAMIN OIL KABUSHIKI KAISHA
Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

- - - - -
Translation of claim (this Reference has only one claim)

Claim:

A method for producing cyclobranol or cyclobranol ferulate ester characterized in that 24-methylane cycloartanol, 24-methylene cycloartanol ferulate, or oryzanol comprising 24-methylene cycloartanol, 24-methylene cycloartanol ferulate or a mixture thereof is allowed to react by heating in the presence of an acid catalyst, thereby to be converted to cyclobranol, cyclobranol ferulate or oryzanol comprising large amounts of cyclobranol, cyclobranol ferulate ester, or a mixture thereof.

/ / / / / / / / / / LAST ITEM / / / / / / / / / / / /



特 許 願

昭和49年9月17日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1 発明の名称
シクロブラノール又はシクロブラノールフェ
ルラ酸エステル¹⁶⁷²の製造法

2 発明者
住 所 東京都板橋区若木1-25-11
氏 名 淺野 貞彦 (他3名)

3 特許出願人
住 所 東京都千代田区西神田3丁目8番10号
氏 名 達新ビタミン油株式会社
(国籍) 代表者 水持 孝之進

4 代理人
東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル330号
郵便番号100 電話 (212) 3431 (代)
(3667) 弁理士 谷 山 輝 (他5名)

49.6.18

中村

方式
審査

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-160262

④公開日 昭50.(1975) 12.25

②特願昭 49-68925

②出願日 昭49.(1974) 6.17

審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

6679 44

②日本分類

16 D7

⑤Int.Cl?

C07J 9/00

明 細 書

1. 発明の名称 シクロブラノール又はシクロブ
ラノールフェルラ酸¹⁶⁷²エステルの製造
法

2. 特許請求の範囲

24-メチレン-シクロアルタノール、24-
メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エス
テル又はこれらを含むオリザノールを酸性触媒
の存在下に加熱反応させることによりシクロブ
ラノール、シクロブラノールフェルラ酸又はこれ
らを多量に含むオリザノールに転換させることを特
徴とするシクロブラノール又はシクロブラノール
フェルラ酸エステルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は24-メチレン-シクロアルタノール、
24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸
エステル又はこれらを含むオリザノールを酸
性触媒の存在下に加熱反応させることにより、医
薬上有効な物質であるシクロブラノール、シクロ

ブラノールフェルラ酸エステル又はこれらを含む
オリザノールに転換させる方法に関する。

従来から米糠油、小麦胚芽油、オリーブ油、落
花生油などの植物油中には各種のトリテルペンア
ルコール、ステロール、又はこれらのフェルラ酸
エステルが広く存在し、オリザノールという名称
で更年期障害、自律神経失調症などに有効を示す
物質であることが知られている。とりわけこれら
のステロール、トリテルペンアルコール又はこれ
らのフェルラ酸エステル類の中でシクロブラノ
ール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルは間
脳機能調節物質として抗ストレス作用を示す医薬
上有効な物質である。

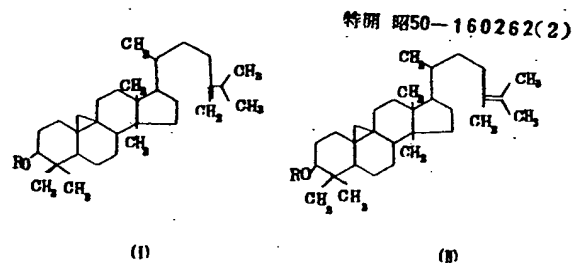
しかるに通常のオリザノール中のシクロブラノ
ール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルの
量は他のトリテルペンアルコール、ステロール又
はこれらのフェルラ酸エステル、即ちカンベステ
ロール、β-シトステロール、ステイグマステロ
ール、シクロアルタノール、シクロアルタノール
及び24-メチレン-シクロアルタノール又はこ

これらのフェルラ酸エステルに比較して極めて微量しか存在せず、普通オリザノール中に0~5%程度に過ぎない。

本発明はシクロブラノール、シクロブラノールフェルラ酸エステル又はこれらを比較的多量に含むオリザノールを得る目的で検討を進めたところ、米糠油、小麦胚芽油、オリーブ油、落花生油、ゴマ油、コーン油などの植物油に比較的多量に存在する24-メチレン-シクロアルタノール又は24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステルが酸性触媒の存在下で加温反応させることにより容易、かつ高収率でシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルに転換し得ることを見出してなされたものである。

24-メチレン-シクロアルタノール及び24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステル(II)とシクロブラノール及びシクロブラノールフェルラ酸エステル(III)は分子量及びトリテルペンの骨格が同じで側鎖末端部のみが異なっている。

本発明者らは24-メチレン-シクロアルタノール、24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステル又はこれらを含むオリザノールを予めメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、石油エーテルなど上配物質を溶解あるいは懸濁するに適した溶剤を原料に対して3~20倍量使用して溶解あるいは懸濁させたのち、酸性触媒、例えばシュウ酸、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜リン酸、*p*-トルエンスルホン酸、三塩化アンチモン、三塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化第一銅、塩化マグネシウム、臭化マグネシウムなどの単独又は二種以上を適宜配合した触媒を原料に対して5~200重量%加え、30~100℃、30分~10時間反応させることにより、24-メチレン-シクロアルタノール又は24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステルが脱水反応、分岐などが殆んどなく40~70%の高収率でシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルに転換することを見出した。



R: Hの場合

24-メチレン-シクロアルタノール

R: Hの場合

シクロブラノール

R: フェルラ酸の場合

24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステル

R: フェルラ酸の場合

シクロブラノールフェルラ酸エステル

(II)の24-メチレン-シクロアルタノールは24位にメチレン基を有しているが、

(III)のシクロブラノールは24位にメチル基があり、25位が二重結合になっている。なお、シクロブラノールの融点は156.5~157.5℃、シクロブラノールフェルラ酸エステルの融点は190~192℃である。

かかる発明により、従来オリザノール中に極めて微量しか存在しなかつたシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルを5~60%程度存在させ得ることが可能で、かつシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルを多量に含むオリザノールからシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルを高純度に単離結晶化することが極めて容易になった。

本発明法で得られるシクロブラノール又はシクロブラノールフェルラ酸エステルはガスクロマトグラフのRRT(254)などによつて確認することが出来た。

以下実施例によつて説明する。

実施例1

米糠油から得たオリザノール(24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステル44%を含む)結晶2gを酢酸エチル20mlに溶解し、濃硫酸2g及び塩化亜鉛1gを加え、55℃、4時間反応した。反応後30%含水メタノール30mlを加え結晶化させ、湯洗した。この結果24-メ

チレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステル
の49.5%がシクロブラノールフェルラ酸エステ
ルに転換した。この反応前と反応後のガスクロマ
トグラフは夫々第1図及び第2図で示す。

実施例2

オリザノール(24-メチレン-シクロアルタ
ノールフェルラ酸エステル24%を含む)結晶5
gをイソプロピルアルコール30ccに溶解し、D-
トルエンスルホン酸2g、三塩化アルミニウム2
gを加え、75℃で7時間反応させたのち、弱ア
ルカリ性水溶液で結晶を水洗した。この結果24-
メチレン-シクロアルタノールフェルラ酸エステ
ルの62.3%がシクロブラノールフェルラ酸エス
テルに転換した。

実施例3

24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ
酸エステル50%を含有するオリザノールをケン
化抽出して得たステロール、トリテルペンアルコ
ールからなる結晶(24-メチレン-シクロアル
タノール48%を含む)2gをエチルアルコール

特開 昭50-160262 (3)
20cc、アセトン10ccに溶解し酢酸1cc、リン
酸2gを加え60℃、5時間反応後、弱アルカリ水
溶液で中和してからエーテル抽出して結晶化した。
シクロブラノールの収率は24-メチレン-シク
ロアルタノールに対して53.2%であつた。

実施例4

24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ
酸エステル90%、シクロアルタノールフェルラ
酸エステル10%から成る結晶4gをイソプロピ
ルアルコール20cc、メタノール20ccに溶解し、
次に濃塩酸6ccを加え85℃で2時間反応後、含
水メタノール40ccを加えて結晶化させた。この
結果24-メチレン-シクロアルタノールフェル
ラ酸エステルの47%がシクロブラノールフェル
ラ酸エステルに転換した。反応前と反応後のガス
クロマトグラフは夫々第3図及び第4図で示す。

実施例5

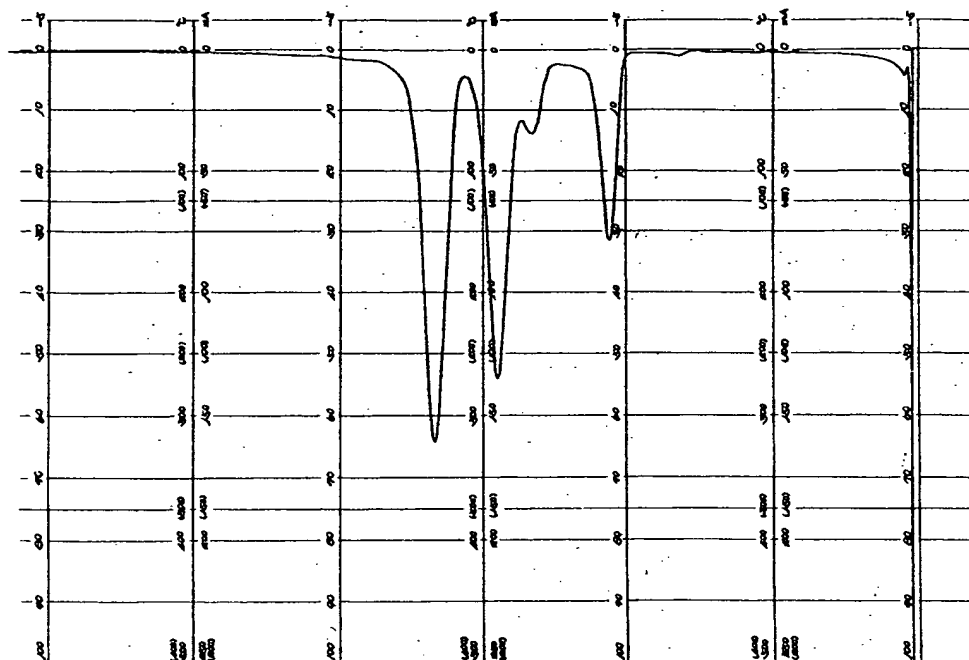
24-メチレン-シクロアルタノールフェルラ
酸エステル12%を含有するオリザノール結晶3
gを酢酸メチル20ccに溶解懸濁せしめ、次いで

濃硫酸2g、三塩化アンチモン2gを加え40℃、
6時間反応後、含水メタノールで結晶化させた結
果、24-メチレン-シクロアルタノールフェル
ラ酸エステルの65.4%がシクロブラノールフェ
ルラ酸エステルに転換した。

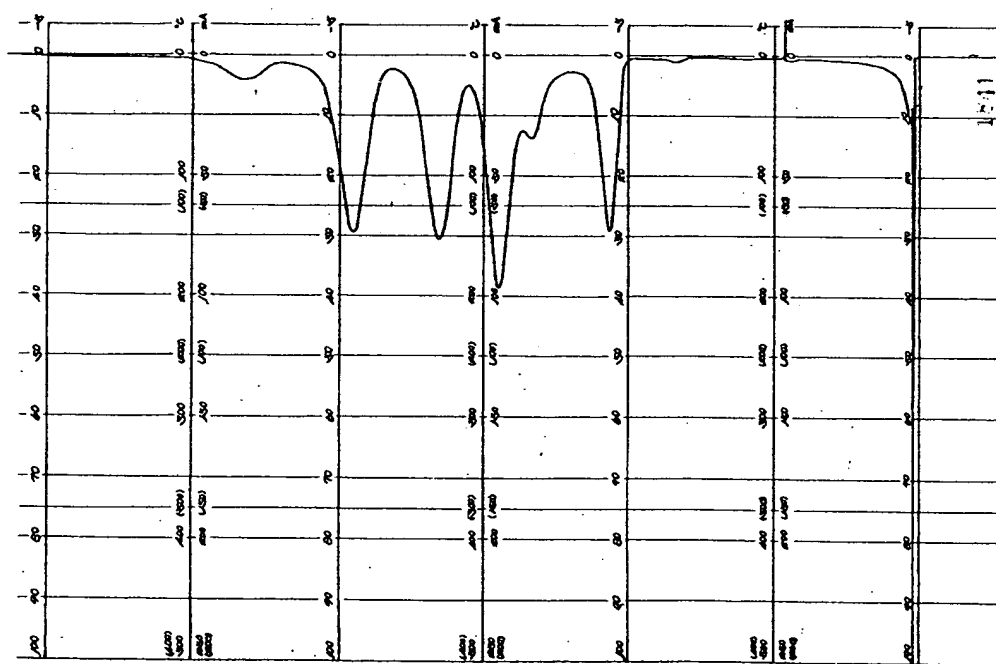
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第3図は本発明実施例の24-メチ
レン-シクロアルタノールフェルラ酸エステルを
含むオリザノールのガスクロマトグラフであり、
第2図は第1図の、第4図は第2図の夫々本発明
の反応後のガスクロマトグラフを示したものであ
る。

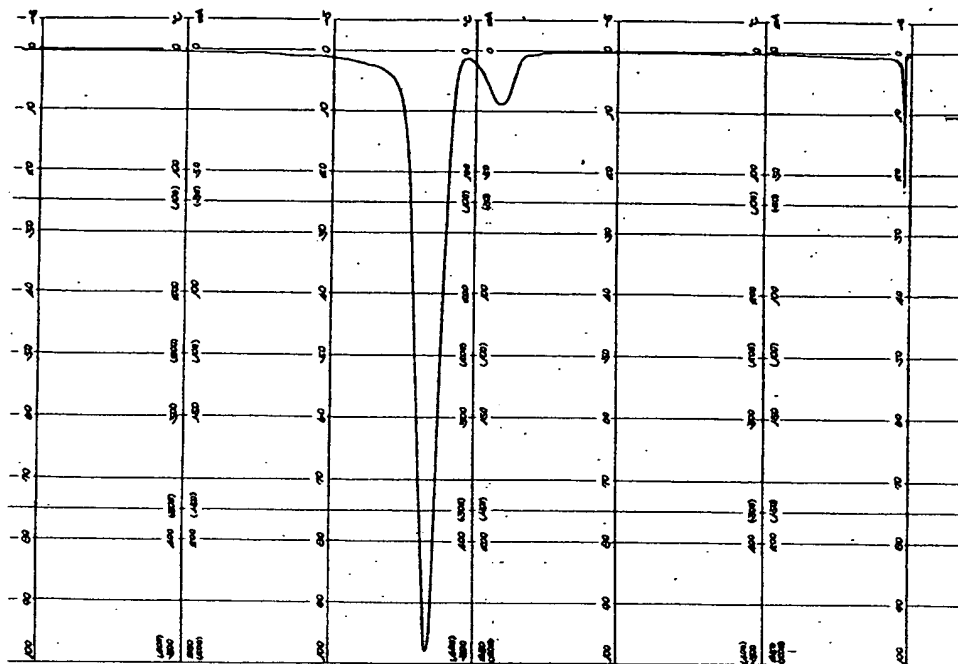
第 1 図



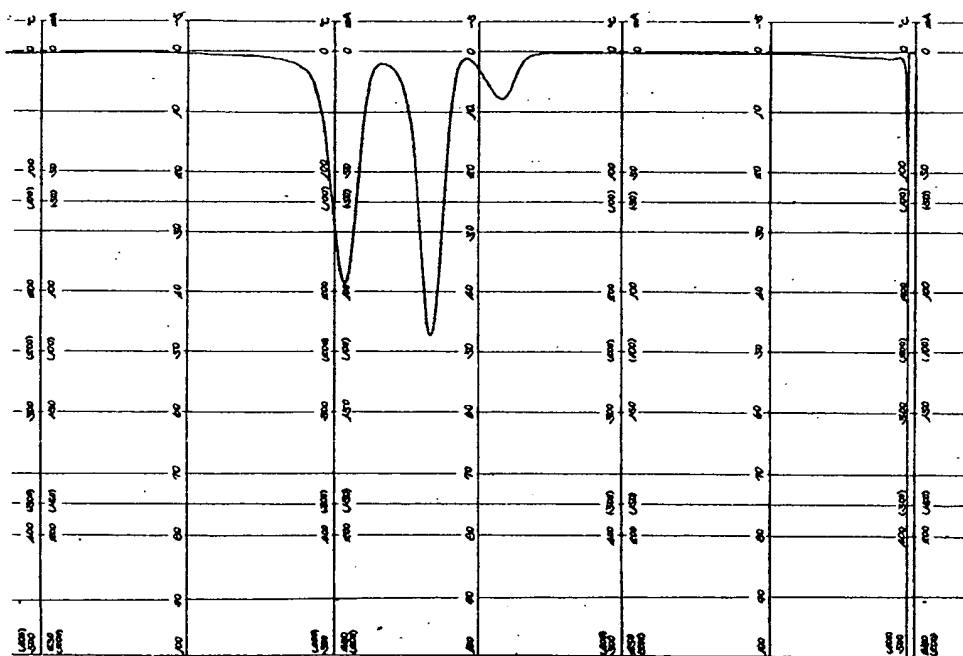
第 2 図



第 3 図



第 4 図





特開 昭50-160262 (6)

5 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
- (2) 図 面 1通
- (3) 委 任 状 1通
- (4) 出願審査請求書 1通

6 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

東京都府中市宮町3-11-20	本 田 恒 造
東京都東久留米市滝山6-1-24-503	品 川 達 男
埼玉県入間郡大井町亀久保805	倉 本 恒 明

~~(2) 特許出願人~~



(3) 代 理 人

東京都千代田区丸の内2丁目6番2号 丸の内八重洲ビル330号

(6348) 弁理士 箕 浦



同所 (6754) 同 岸 田 正 行



同所 (6753) 同 新 部 興 治



This Page Blank (uspto)